

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007631 A1

(51) 国際特許分類: C09K 5/00, C08G 65/332, B32B 27/00, D01F 8/04, C08L 101/00, F28F 21/06

(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihel); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008265

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 30 日 (30.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-204591 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 出光テクノファイン株式会社 (IDEMITSU TECHNOFINE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 和明 (ABE, Kazuaki) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 佐野 真弘 (SANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 6 6 0 番地 Chiba (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-STORAGE MATERIAL, COMPOSITION THEREFOR, AND USES OF THESE

(54) 発明の名称: 蓄熱材料及びその組成物、並びにこれらの用途

(57) Abstract: A heat-storage material which is a polymer or oligomer comprising as the main component a unit comprising a polyether main chain and side chains which can crystallize each other, and a heat-storage composition which is obtained by incorporating the heat-storage material into a synthetic resin. When the ambient temperature increases, this heat-storage material absorbs heat and melts. When the ambient temperature decreases, the material emits heat and solidifies. The material hence mitigates fluctuations in ambient temperature and is apt to make the ambient temperature constant. It thus functions as a heat-storage material. From the heat-storage material and heat-storage composition can be produced a film or sheet, layered product, molded article, heat-storage composite fiber, and heat-storage fabric member which are suitable for applications in which they are used around the human body while being in contact or not in contact therewith.

(57) 要約: ポリエーテルである主鎖と、互いに結晶化し得る側鎖とを有するユニットを、主構成成分とするポリマー又はオリゴマーである蓄熱材料、及びこれらを合成樹脂に配合してなる蓄熱性組成物。この蓄熱材料は、外気温度が上昇すると熱を吸収して融解し、外気温度が低下すると熱を放出して凝固するので、外気温度の変動を和らげ一定の温度が保たれ易く、蓄熱材料としての機能を発揮する。これら蓄熱材料、蓄熱性組成物から、体の周囲に接触又は非接触して用いるのに適したフィルム又はシート、積層体、成形品、蓄熱性複合繊維、及び蓄熱性布部材が製造できる。

WO 2004/007631 A1

明 細 書

蓄熱材料及びその組成物、並びにこれらの用途

5 技術分野

本発明は、蓄熱材料及びその組成物、並びにこれらを用いた蓄熱性フィルム又はシート、積層体、蓄熱性複合繊維、蓄熱性布部材及び成形品に関する。

背景技術

- 10 従来、温度変化の著しい環境において着用される衣服、例えば、防寒衣料やスポーツ衣料等において使用される衣服には、保温性の向上を目的として、様々な材料が利用されている。

- 例えば、各種綿材料、羽毛、フェザーを断熱材として用いる衣料、衣料内部にアルミニウム等の輻射熱反射膜を付加する衣料、吸水により発熱する材料等が具
15 体化されている。

また、外気温度の変化に対し、温度調節機能を付与するものとして、蓄熱材料を使用する方法がある。

このような蓄熱材料として、例えば、オクタデカン等の低分子量の結晶性化合物があり、その相変化熱（融解、凝固）を利用して温度調節する。

- 20 しかし、かかる化合物は、潜熱は大きい、融解すると粘度が低く流動性が大きくなるため、漏洩、流出の問題を抱えていた。また、低分子量であるため、沸点が低く、熱加工時に蒸発してしまう問題もあった。

- そこで、特開昭58-55699号公報、特開平1-85374号公報、特開平2-182980号公報等示されるように、上記の低分子化合物を、マイクロカプセルに封入する試みがなされた。即ち、低分子化合物を含むマイクロカプセルを、布に塗布して固着したものや、このマイクロカプセルを含有する合成樹脂を紡糸し、得られた繊維を布地としたものが具体化されていた。

しかし、かかるマイクロカプセルを用いた技術にも、以下の多くの問題があった。

- 30 ① マイクロカプセルを素材に均一に付着させることが難しく、十分な機能を

発揮できない。

- ② 接着剤を塗布して固着させた場合、保温性は向上するものの、バインダの影響により保湿性は低下する場合があります、衣服としての快適性が損なわれる。
- ③ マイクロカプセルは構造上ある程度の大きさを有するため、フィルム、シート化する際、薄膜化が困難である。
- ④ マイクロカプセル素材が着色している。
- ⑤ マイクロカプセルからホルムアルデヒドが発生する場合がある。
- ⑥ フィルム、シート化の際、圧力等によりマイクロカプセルが破碎するため成形性が悪く、マイクロカプセルの破壊により、内部の融解した液体が染み出てくる。
- ⑦ 固着に使用した接着剤が布地を硬くし、風合いを損なったり、また、塗布した接着剤により、布地に必要な透湿性が低下したりするため、衣服としての機能が低下する。
- ⑧ マイクロカプセルの粒子径が大きいため、紡糸工程や織りこみ工程で糸切れを起こす恐れが生じる。

一方、高分子の主鎖の相転移を利用した蓄熱性高分子が開発されている（特開昭57-76078号公報、特開昭58-27773号公報等）。

- しかし、このような蓄熱性高分子は、融点が高く実用化に適さなかった。例えば、高密度ポリエチレンの場合は融点が110～130℃である。また、融点を調節することも困難であった。さらに、これらの高分子は、融点を超えると流動化するため、成形しても型崩れし易いという問題があった。

また、特開平8-311716号公報では、蓄熱性物質としてパラフィンワックスとポリエチレン樹脂との組成物を芯材とした複合繊維が提案されている。

- しかし、このようなパラフィンワックス組成物を芯材とした複合繊維は、ワックス配合時や複合繊維製造時に、ワックスが熱により飛散する等により製造に困難が伴い、また、そのため十分な蓄熱性能がでない等の問題があった。

現在、このような蓄熱材料は、様々な用途に用いられている。

- 例えば、特開平5-214328号公報では、炭素数18～28の α -オレフィンの蓄熱材料が開示され、その用途例として、蓄熱材料の凝固熱を利用した省エネ型暖房システムが提案されている。

また、特開平 8-224754 号公報では、フッ素樹脂又はシリコン樹脂のマイクロカプセルに蓄熱材料を封入した、多層射出成形による保温食器が提案されている。

また、特開平 9-174741 号公報では、0~30℃の温度範囲で相変化する蓄熱材料を利用した複合断熱パネルを、結露防止に利用することが提案されている。

最近では、特開 2002-114553 号公報において、マイクロカプセル化潜熱蓄熱材料を配合した、蓄熱構造を有するセメント系建材が提案されている。

また、特許第 3306482 号公報において、潜熱蓄熱性粒子材料としてパラフィン粒子を用いた熱交換器等が提案されている。

また、特開 2002-211967 号公報において、潜熱蓄熱材が内包されたマイクロカプセルを含む調温調湿材料及びそれを配合した調温調湿フォームが提案されている。

しかし、上記の公報で開示された技術は、下記のような欠点を有していた。

- 15 ① 通常のプラスチック成形、例えば、射出成形、中空成形、圧縮成形を行うと、圧力がかかってマイクロカプセルが破壊されてしまうため、効果的な成形を行うことができない。
- ② パラフィン系の材料の場合、成形時に蓄熱成分が揮散してしまうため、蓄熱効果が発現しにくい。
- 20 ③ 蓄熱材料の相転移温度が高く、実用に適さない。

本発明は上記課題に鑑み、製造加工が容易で優れた蓄熱性を有する、蓄熱材料、蓄熱性組成物、及びそれらを用いたフィルム又はシート、積層体、成形品、蓄熱性複合繊維、蓄熱性布部材を提供することを目的とする。

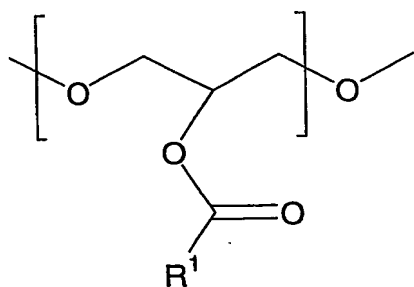
25 発明の開示

本発明によれば、以下の、蓄熱材料等が提供される。

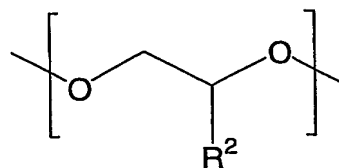
[1] ポリエーテルである主鎖と、互いに結晶化し得る側鎖とを有するユニットを、主構成成分とするポリマー又はオリゴマーである蓄熱材料。

30 [2] 前記ユニットが、式(1)又は式(2)で示される[1]に記載の蓄熱材

料。



(1)



(2)

(式中、 R^1 は、炭素数11以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類であり、 R^2 は、炭素数14以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類である。)

[3] R^1 又は R^2 が、直鎖アルキル基である[2]に記載の蓄熱材料。

[4] 融点が $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ で、潜熱が 30 J/g 以上である[1]～
10 [3]のいずれかに記載の蓄熱材料。

[5] 融点と凝固点の差が 15°C 以内である[1]～[4]のいずれかに記載の蓄熱材料。

15 [6] TG-DTA測定装置で測定した空気中での5重量%減少温度が 200°C 以上である[1]～[5]のいずれかに記載の蓄熱材料。

[7] 前記ポリマー又はオリゴマーの重量平均分子量 M_w が、 $1,000 \sim 2,000,000$ である[1]～[6]のいずれかに記載の蓄熱材料。

20

[8] [1]～[7]のいずれかに記載の蓄熱材料を合成樹脂に配合してなる蓄熱性組成物。

〔 9 〕 前記合成樹脂が、少なくともポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレンービニルアルコール共重合樹脂、熱可塑性エラストマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリビニルアルコール共重合体及びABS樹脂から選択される少なくとも1つからなる〔 8 〕に記載の蓄熱性組成物。

〔 1 0 〕 〔 1 〕 ～ 〔 7 〕 のいずれかに記載の蓄熱材料、又は〔 8 〕 若しくは〔 9 〕 に記載の蓄熱性組成物からなるフィルム又はシート。

10

〔 1 1 〕 〔 1 0 〕 に記載のフィルム又はシートを、一層として含む積層体。

〔 1 2 〕 〔 1 〕 ～ 〔 7 〕 のいずれかに記載の蓄熱材料、又は〔 8 〕 若しくは〔 9 〕 に記載の蓄熱性組成物が芯部であり、合成樹脂が鞘部である芯鞘構造を有する蓄熱性複合繊維。

15

〔 1 3 〕 前記合成樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール共重合体及びポリプロピレン樹脂から選択される少なくとも1つである〔 1 2 〕 に記載の蓄熱性複合繊維。

20

〔 1 4 〕 〔 1 2 〕 又は〔 1 3 〕 に記載の蓄熱性複合繊維を含む蓄熱性布部材。

〔 1 5 〕 〔 1 〕 ～ 〔 7 〕 のいずれかに記載の蓄熱材料、又は〔 8 〕 若しくは〔 9 〕 に記載の蓄熱性組成物からなる成形品。

25

〔 1 6 〕 前記成形品が省エネルギー部材又は過熱・過冷防止部材である〔 1 5 〕 に記載の成形品。

30

[17] 前記成形品が、建築材料、家庭用品、自動車部品、家電OA部品、熱交換器部品、熱交換媒体又は伝熱機器体である[15]に記載の成形品。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明について詳細に説明する。

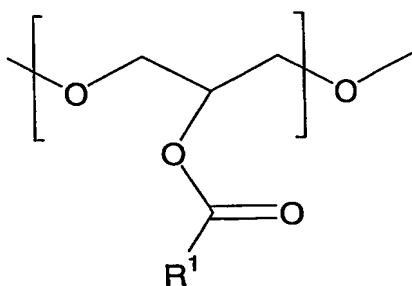
[蓄熱材料]

本発明の蓄熱材料は、ポリエーテルである主鎖と、互いに結晶化し得る側鎖とを有するユニットを、主構成成分とするポリマー又はオリゴマー（ポリエーテル蓄熱材料）である。

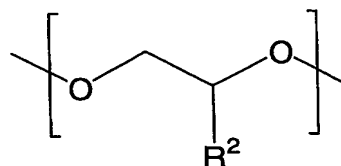
10 この蓄熱材料は、所望の温度範囲において、側鎖の凝集解離により相変化（融解、凝固）し、その際、大きな潜熱を放出又は吸収する。従って、この蓄熱材料は、外気温度が上昇すると熱を吸収して融解し、外気温度が低下すると熱を放出して凝固するので、外気温度の変動を和らげ、一定の温度が保たれ易く、蓄熱材料としての機能を発揮する。また、この蓄熱材料は、側鎖の長さを調節すること
15 により、融点を容易に調節できる。

本発明の蓄熱材料では、側鎖は、結晶化できれば特に限定はされない。

具体的には、式(1)に示すユニットを有するポリグリセリン系、又は式(2)に示すユニットを有するポリアルキレングリコール系が挙げられる。



(1)



(2)

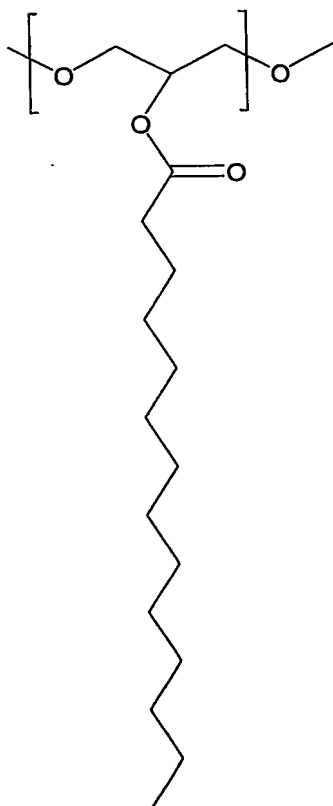
20

(式中、 R^1 は、炭素数11以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類であり、 R^2 は、炭素数14以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類である。)

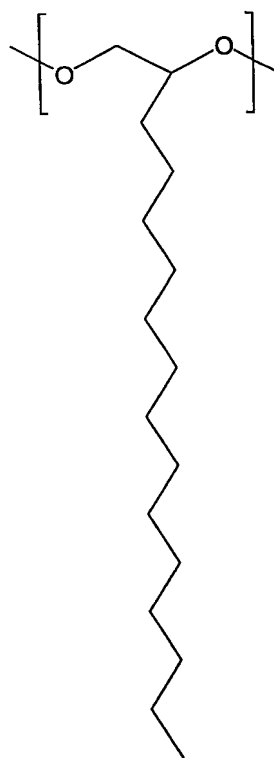
R^1 又は R^2 は、好ましくは上記の炭素数を有する直鎖アルキル基である。具体例としては、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘンエイコシル基、ドコシル基、トリコシル基等が挙げられる。

特に好ましいのは、トリデシル基（C 13）、ペンタデシル基（C 15）、ヘプタデシル基（C 17）、ヘンエイコシル基（C 21）である。

例えば、 R^1 が炭素数13のトリデシル基、 R^2 が炭素数14のテトラデシル基であるときは、本発明の蓄熱材料は、それぞれ式（3）又は式（4）に示すユニットを有する。



(3)



(4)

上記のような構成において、所定の温度で、主鎖は結晶化しないが、長い側鎖同士が互いに結晶化し得る。

ポリグリセリン系蓄熱材料の例としては、デカグリセリンーラウリン酸（C 1

2) 反応物、デカグリセリンーミリスチン酸 (C 1 4) 反応物、デカグリセリンー
パルミチン酸 (C 1 6) 反応物、デカグリセリンーステアリン酸 (C 1 8) 反
応物、デカグリセリンーベヘン酸 (C 2 2) 反応物等が挙げられる。このうち、
好ましいのは、デカグリセリンーミリスチン酸反応物、デカグリセリンーパルミ
チン酸反応物、デカグリセリンーステアリン酸反応物、デカグリセリンーベヘン
5 酸反応物である。

また、ポリアルキレングリコール系蓄熱材料の例としては、ドデシレンオキシ
ド、テトラデシレンオキシド、ヘキサデシレンオキシド、オクタデシレンオキシ
ド等のアルキレンオキシドの重合物等が挙げられる。このうち、好ましいのは、
10 ヘキサデシレンオキシド、オクタデシレンオキシド等の重合物である。

本発明の蓄熱材料は、その特性を損なわない範囲において、側鎖の官能基を変
えることにより、所望の機能を発揮させることもできる。

例えば、本発明の蓄熱材料は、側鎖として長鎖炭化水素基を有するため疎水性
が高いが、アルコール等の親水性官能基を含ませることにより、親水性を高める
15 ことができる。その結果、蓄熱材料を基材等に塗布するとき、基材等に対する密
着性が向上する。

本発明の蓄熱材料の重量平均分子量Mwは、好ましくは1, 0 0 0 ~ 2, 0 0
0, 0 0 0、より好ましくは1 0, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0である。Mwが
1, 0 0 0未満では、製品強度が弱く、また、融点が低いため、使用時に液化し、
20 ベトツキ等の原因となる場合がある。一方、2, 0 0 0, 0 0 0を超えると、高
分子としての流動性が悪化するため、紡糸、成形加工性が低下する場合がある。

本発明の蓄熱材料の融点、即ち、側鎖が非結晶化する温度は、好ましくは- 1
0 ~ 1 0 0℃である。この範囲の下限は、より好ましくは0℃、さらに好まし
くは1 0℃である。この範囲の上限は、より好ましくは8 0℃、さらに好まし
25 くは5 0℃である。

融点が1 0 0℃を超えると、この材料は、日常の使用雰囲気下において、常
に固体状態で存在するため、昇温時に結晶化熱を吸収する性質を利用することが
できないため、蓄熱材料としての機能を十分に果たし難くなる。

また、融点が- 1 0℃未満では、日常の使用雰囲気下において、この材料は、
30 常に液体状態で存在するため、凝固時に熱を放出する性質を利用できないため、

蓄熱材料としての機能を十分に果たし難くなる。

本発明の蓄熱材料の融点と凝固点の差は、好ましくは 15°C 以内である。 15°C より大きくなると、吸熱、放熱する間隔が広いため、蓄熱材料として所望の狭い温度範囲で機能を発揮し難くなる。

- 5 本発明の蓄熱材料の潜熱は、好ましくは 30 J/g 以上、より好ましくは 50 J/g 以上、さらに好ましくは 70 J/g 以上である。潜熱が 30 J/g 未満では、蓄熱材料としての効果が不十分となる場合がある。また、通常、 200 J/g 以下である。

- 10 本発明の蓄熱材料は、所定の温度範囲で、側鎖が可逆的に結晶化、非結晶化の相転移をするが、主鎖はかかる相転移はしない。

本発明の蓄熱材料の 75°C での粘度は、好ましくは $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では、蓄熱材料が漏洩する恐れがあり、布地のベタツキ等の原因となる。

- 15 ここで、融点、凝固点及び潜熱とは、それぞれ示差走査熱量測定(DSC)で測定し、融点は、融解ピークの頂点の温度を、凝固点は、結晶化ピークの頂点の温度を意味する(JIS K 7121)。尚、融点は、一度融解ピーク終了時より高い温度まで加熱し、所定温度まで冷却した後、再度加熱した時に得られる融解ピークの頂点の温度を融点とした。

- 20 本発明の蓄熱材料は、TG-DTA測定装置で測定した空気中での5重量%減少温度が、好ましくは 200°C 以上、より好ましくは 240°C 以上である。 200°C 未満では、加熱加工処理時に蒸発する場合がある。尚、5重量%減少温度とは、蓄熱材料を加熱して、全体の5重量%が減少したときの温度である。

- 25 本発明の蓄熱材料の製造方法は、特に限定されない。例えば、ポリグリセリン系蓄熱材料は、ポリグリセリン(ポリエーテル主鎖)に存在する水酸基と、直鎖アルキル基を有するカルボン酸(側鎖)のカルボキシル基とを、公知のエステル化反応を用いて反応させることにより製造できる。

一方、ポリアルキレングリコール系蓄熱材料は、アルキレンオキシドを開環重合することにより製造できる。

- 30 本発明の蓄熱材料は、上述したように、外気温度が上昇すると熱を吸収して融解し、外気温度が低下すると熱を放出して凝固するので、外気温度の変動を和ら

げ、一定の温度が保たれ易く、蓄熱材料として極めて有用である。

この他に、本発明の蓄熱材料は、以下の効果を有し得る。

- ① 高分子量なので、蒸発、漏洩の問題がない。
- ② 樹脂なので、塗布、練り込み、繊維化が可能であり、加工が容易である。
- 5 ③ 側鎖の長さを調節することにより、融点を容易に調節できる。
- ④ 主鎖をポリエーテルにすることにより、屈曲性を上げ、柔軟性を付与できる。
- ⑤ 側鎖の官能基を変えることにより、他の機能を付与できる。
- ⑥ 融解時に液の滲み出しがない。
- 10 ⑦ 主鎖結晶型に比べ、相転移がシャープである。

[蓄熱性組成物]

本発明の蓄熱性組成物は、上記の蓄熱材料を樹脂（合成樹脂）に配合したものである。

- 15 蓄熱性組成物に用いる合成樹脂としては、融点が100℃以上のものが好ましい。具体的には、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂（PVC樹脂）、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂（例えば、PET）、ポリカーボネート樹脂、エチレンービニルアルコール共重合樹脂、熱可塑性エラストマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリビニルアルコール共重合体、ABS樹脂等が挙げられる。これらは、一種単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

蓄熱材料の配合量は、要求される温度調節機能により異なるが、合成樹脂に対して、5重量%以上、好ましくは20重量%以上、特に好ましくは30重量%以上である。5重量%未満では、その温度調節機能が十分に発揮されない場合がある。

蓄熱性組成物には、相溶性改良材として、エポキシ基含有アクリル系ポリマーや、アリルエーテルコポリマー等を配合することができる。これにより、合成樹脂間の相溶性が向上し、蓄熱材料の配合量を増加することが可能となる。

- 30 また、蓄熱性組成物には、その特性を損なわない範囲で、種々の添加剤、例え

ば、酸化防止剤、耐光剤、無機充填剤（炭酸カルシウム、タルク等）、発泡剤（化学発泡材等）、老化防止剤、抗菌剤、防カビ剤、着色剤、顔料、帯電防止剤、難燃剤、加工助剤、安定剤、可塑剤、架橋剤、反応促進剤等を配合することができる。

- 5 蓄熱性組成物の潜熱は、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ において、蓄熱機能上、好ましくは 1 J/g 以上であり、より好ましくは 5 J/g 以上である。潜熱が 1 J/g 未満では、蓄熱の効果が十分でない場合がある。また、好ましくは $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ において、好ましくは 1 J/g 以上、より好ましくは 5 J/g 以上である。

- 10 この特性により、外気温度等に対して、温度調節機能が十分に発揮できる。

このような蓄熱性組成物は、蓄熱材料と合成樹脂とを、公知の方法でブレンドし、混練することにより製造することができる。

本発明の蓄熱材料又は蓄熱組成物は、温度調節機能を有するため、体の周囲に接触又は非接触して用いて、体温に対して温度調節するのに適する。

- 15 具体的には、スキーウェア、レインウェア等のスポーツ衣料、防寒衣料、靴下、パンティストッキング、シャツ、背広等の一般衣料、中綿等の寝具、手袋、靴材、家具用、自動車用人工レザー、保温、保冷が要求される食品包装材、建材等に好適に使用できる。家具用、自動車用人工レザー等に使用する場合は、体の接触する部位で、体温での基材の温度上昇速度を緩和でき、夏場では快適な素材となり
- 20 得る。また、熱交換器の部品や媒体としても好適に使用できる。

[フィルム又はシート]

本発明のフィルム又はシートは、上記の蓄熱材料又は蓄熱性組成物からなる。

- フィルム又はシートの成形方法は、公知の方法を用いることができ、特に限定
25 されないが、例えば、ナイフコーティング、グラビアコーティング、スプレー、ディッピング等の方法で成形できる。

- 蓄熱材料又は組成物を成形するとき、特に蓄熱性組成物の樹脂として、ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル配合樹脂等を用いる場合は、通常のTダイ成形、インフ
30 レーション成形、圧縮成形、カレンダー成形等の熱可塑性樹脂の成形に使用され

る方法で成形できる。

また、蓄熱性組成物の樹脂として、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂を使用した組成物の場合は、溶剤系樹脂溶液としてフィルム化が可能である。その溶剤としては、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエン等を使用できる。

さらに、各種樹脂及び蓄熱材料を微粉化し、水、イソプロピルアルコール等の貧溶媒によりエマルジョン化しても、フィルム化が可能である。

本発明のフィルム又はシートを製造するとき、原料となる蓄熱材料又は組成物は、高分子量なので、蒸発、漏洩の問題がない。また、樹脂なので、塗布、練り込み、繊維化が可能であり、加工が容易である。即ち、蓄熱材料又は組成物は、フィルム又はシートへの加工が容易であり、従来技術と比較し、蓄熱材を均一に分散できる。

尚、上記の蓄熱材料を用いて、フィルム又はシートを製造するとき、その特性を損なわない範囲において、上記の各種添加剤を添加できる。

本発明のフィルム又はシートは、上記の蓄熱材料を含んでいるので、蓄熱材料の融点において、潜熱を発生する。即ち、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ において、好ましくは 1 J/g 以上であり、より好ましくは 5 J/g 以上である。潜熱が 1 J/g 未満では、蓄熱の効果が十分でない場合がある。また、好ましくは $-10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ において、好ましくは 1 J/g 以上、より好ましくは 5 J/g 以上である。

[積層体]

本発明の積層体は、上記のフィルム又はシートを一層として含む、二層又はそれ以上の多層体である。

好ましくは、本発明の積層体は、基材（ベース）の上に、フィルム又はシートを積層する。基材の例として、ポリ塩化ビニル（PVC）シート、ポリウレタンシート、繊維生地、セルロース、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂等の合成樹脂のフィルム、不織布、紙等が挙げられる。

本発明の積層体は、本発明のフィルム又はシート及び基材の他、必要に応じて、基材とフィルム層の間にウレタン等のバインダ層を含むことができる。

積層体の製造方法は、公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、例えば、ナイフコーティング、グラビアコーティング、スプレー、ディッピング等の方法で積層できる。

- ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、
- 5 ポリスチレン樹脂、ポリエステル配合樹脂等を用いる場合、通常のTダイ成形、インフレーション成形、圧縮成形、カレンダー成形等の熱可塑性樹脂の成形に使用される方法により積層体を製造できる。

また、本発明のフィルム又はシートを、バインダ等で他の層と張り合わせて製造することもできる。

- 10 本発明によれば、優れた蓄熱性を有する材料又はその組成物を用いているので、外気温度の変化に追従することの少ない優れた蓄熱性フィルム又はシート及び積層体が提供できる。

本発明のフィルム又はシート及び積層体は、蓄熱材料と同様の用途に使用でき、特に、繊維製品、家具及び自動車用人工レザー製品等に好適に使用できる。

- 15 例えば、本発明のフィルム又はシートを積層した繊維生地を利用した繊維製品は、高温の部屋に入った場合、重合体が潜熱を奪うため、外気温度の影響を受けることが少なく衣類温度の上昇を防止できる。また、低温の部屋に入った場合、重合体が固化しその際凝固熱を発生するため、衣類の温度低下を防止できる。従って、いわゆる温度調節機能を有する繊維製品として、防寒着、スポーツ衣料等
- 20 に使用できる。

また、蓄熱材料と同様、家具用、自動車用レザー等にあっては、人体の接触する部位で、体温での基材の温度上昇速度を緩和でき、夏場では快適な素材となり得る。

25 [蓄熱性複合繊維]

本発明の蓄熱性複合繊維は、上記の蓄熱材料又は蓄熱性組成物を芯部とし、合成樹脂を鞘部とした芯鞘構造を有する。

- 本発明の蓄熱性複合繊維の鞘部に使用する合成樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化
- 30 ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチ

レンビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン樹脂等が挙げられる。これらは、一種単独で用いてもよく、また、二種以上を組み合わせ用いてもよい。このうち、好ましくは、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂である。

- 5 このような合成樹脂を用いることにより、容易に芯鞘構造の蓄熱性複合繊維を紡糸できる。

本発明の蓄熱性複合繊維は、上記の蓄熱材料又は蓄熱性組成物、及び合成樹脂を、公知のエクストルーダ型複合紡糸機等を用いて紡糸することにより製造できる。

- 10 紡糸温度は、使用する繊維原料により異なるが、通常180～350℃程度である。

蓄熱性複合繊維中の蓄熱材料の割合は、0.5～70質量%が好ましく、より好ましくは1～50質量%である。

- 15 尚、上記の蓄熱性複合繊維を製造するとき、その特性を損なわない範囲において、適宜、吸湿剤、湿潤剤、静電剤、その他上記の各種添加剤を添加できる。

蓄熱性複合繊維の断面形状は、円形に限られず、三角形や四角形等の異形断面でもよい。

- 20 蓄熱性複合繊維を製造するとき、原料となる蓄熱材料又はその組成物は、高分子量なので、蒸発の問題がない。また、樹脂なので、練り込み、繊維化が可能であり、連続紡糸、織り込み等の加工が容易である。即ち、本発明の蓄熱性複合繊維は、紡糸性に優れ、製造が容易である。

- 25 蓄熱性複合繊維の芯部は、上記の蓄熱材料を含んでいるので、蓄熱性複合繊維は、蓄熱材料の融点において、潜熱を発生する。即ち、-10～100℃において、好ましくは1J/g以上であり、より好ましくは5J/g以上である。潜熱が1J/g未満では、蓄熱の効果が十分でない場合がある。また、好ましくは-10～80℃、より好ましくは0～50℃において、好ましくは1J/g以上、より好ましくは5J/g以上である。

この特性により、外気温度等に対して、温度調節機能が十分に発揮できる。

- 30 また、芯部を上記の蓄熱材料又はその組成物とすることにより、蓄熱材料を繊維中に均一に分散させることができ、引張り強度のばらつき等を抑制することが

できる。また、鞘部を上記の合成樹脂とすることにより、繊維の表面を従来の合成繊維と同様にでき、織・編物への加工や染色等も従来と同様の方法で行うことができ、取扱いが容易となる。

5 [蓄熱性布部材]

本発明の蓄熱性布部材は、その一部又は全部が、上記の蓄熱性複合繊維からなる。

例えば、織物、編物、不織布等の構造をとり得る。

蓄熱性複合繊維は、他の繊維と組み合わせて用いることもできる。

- 10 本発明の蓄熱性複合繊維及びそれを用いた蓄熱性布部材は、上記の蓄熱材料等と同様、温度調整機能を有するため、体の周囲に接触又は非接触して用いて、体温に対して温度調節するのに適する。

このような蓄熱性複合繊維及び蓄熱性布部材は、上記の蓄熱材料等と同様に、温度調節機能を有する繊維製品、人工レザー等の用途に好適に使用できる。

15

[成形品]

本発明の成形品は、上記の蓄熱材料又は蓄熱性組成物を成形したものである。

このような成形品としては、例えば、射出成形品、中空成形品、スラッシュ成形品、カレンダー成形品、押出成形品、インフレーション成形品、発泡成形品、圧縮成形品等が挙げられる。これらの成形品は、公知の方法により成形することができる。

- 20 これらの成形品は、その蓄熱性能により、各種省エネルギー部材又は過熱・過冷防止部材、例えば、建築材料（例えば、断熱ボード、床暖房部材、保温式便座、住宅用壁、天井、床材等）；家庭用品（例えば、保温食器、保温ボトル、家具、寝具等）；自動車部品（例えば、エアコン部材、断熱材、ハンドル、シフトノブ等）；家電OA部品；テレビ、コピー等の熱交換器部品；伝熱機器体（例えば、保温性転写ロール、電子部品冷却剤等）等に好適に利用することができる。

- 25 本発明の成形品は、蓄熱材料を配合した組成物を利用しているため、エネルギー保有物に接触したとき、基材が低融点で融解し、その融解熱により基材の温度
30 上昇を抑制することができる。また、成形品が低温領域に配置された場合、凝固

熱を放出し、基材の温度低下を防止することができる。

この他に、本発明の成形品及び蓄熱性組成物は、以下の効果を有し得る。

- ① 通常のプラスチック成形、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、カレンダー成形、発泡成形、圧縮成形等により、容易に加工することができる。
- 5 ② 高分子物質であるため、蓄熱材料の揮散が少なく、優れた蓄熱性能を発現できる。
- ③ 日常的実用温度領域で、蓄熱性能を発揮できる。
- ④ 従来では、例えば、床暖房用途にパラフィン等の蓄熱材を用いる場合、流出防止のために容器に入れて、その容器を設置する必要があったが、本発明では、
- 10 用途毎の形状に合わせてプラスチック成形品を作ればよいから、蓄熱材を含む各種部材の構造が簡単になる。
- ⑤ 高価な材料を用いていないため、コストメリットが高い。

実施例

- 15 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例における特性の測定方法は、以下の通りである。

- (1) 分子量：GPC測定装置（日本分光社製）にて、テトラヒドロフラン（以下、THF）を溶媒として測定した。分子量はポリスチレン換算で計算した。
- 20 (2) 融点、凝固点、潜熱：示差走査熱量計（DSC-7：パーキンエルマー・ジャパン社製）にて、試料量：3 mg、昇温、降温速度：10℃/分で測定した。
- (3) 熔融粘度：融解後の動粘度（単位 mm^2/s ）（JIS-K2283）を40℃、50℃及び75℃で測定した。
- (4) 5重量%減少温度：TG-DTA装置（セイコーインスツルメント社）に
- 25 て、試料量：3 mg、Air流速：300 ml/分の条件で測定した。

[蓄熱材料]

実施例 1

- 30 デカグリセリン-ミリスチン酸（C14）反応物を、以下の方法により合成した。

- ① 2 Lセパラブルフラスコ（4つ口）に、窒素導入管、攪拌装置、ディーン
スターク水分離装置を付けた。このとき、水分離装置は60－70℃に保温し
た。
- ② フラスコに、デカグリセリン310 gとミリスチン酸（固体）1, 090
5 gを仕込んだ。
- ③ 窒素をゆっくり流しながら、マントルヒーター（100℃）で加熱し、ゆ
っくり攪拌して固体を溶解させた。
- ④ 溶解して均一な溶液になった後、ヒーターの温度を徐々に上げ、攪拌を続
けた。このとき、160－170℃付近から水の流出が始まり、同時にミリス
10 チン酸もトラップに出てくるため、固化して詰まらせないようにしながら水を除
去した。そして、そのまま内温を180℃程度に調節しながら反応を続けた。
- ⑤ 5－6時間後、ヒーターの温度を、内温が240℃程度になるまで上げ、
そのまま2－3時間攪拌を続けた。
- ⑥ 水の留出が認められなくなったら、水分離装置を減圧蒸留装置に付け替え、
15 20 mmHg程度で軽質分をカットした。
- ⑦ フラスコをヒーターから外し、攪拌しながら80℃程度まで放冷した。
- ⑧ 内容物を金属製のパットにあけ、さらに冷却し、固化させた後、粉碎して
フレーク状の固体1, 210 gを得た。
- NMR分析の結果、デカグリセリンの反応点12個所に対し、平均10ユニッ
20 トのミリスチン酸がエステル結合したものであることが確認された。分析データ
を表1（n=14）に示す。

表 1

| 化学シフト値 / ppm | プロトン数 | 帰属 |
|-----------------|---------------------|--|
| 0. 8 8 (トリプレット) | 3 0 | カルボン酸 CH_3 |
| 1. 2 5 (ブロード) | $20 \times (n - 4)$ | カルボン酸 $\text{CH}_2 \times (n - 4)$ |
| 1. 6 0 (ブロード) | 2 0 | カルボン酸 CH_2 |
| 2. 3 0 (ブロード) | 2 0 | カルボン酸 $\text{CH}_2 - \text{C}=\text{O}$ |
| 3. 5 8 (ブロード) | 3 6 | グリセロール $\text{CH}_2 - \text{O}$ |
| 4. 1 3 (ブロード) | 4 | 末端グリセロール $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}=\text{O}$ |
| 4. 3 3 (ブロード) | | |
| 5. 0 9 (ブロード) | 1 0 | グリセロール $\text{CH} - \text{O} - \text{C}=\text{O}$ $\text{CH} - \text{OH}$ |
| 5. 1 8 (ブロード) | | |

- 尚、後述する実施例 2 ($n=16$)、実施例 3 ($n=18$)、実施例 4 ($n=22$) で得られた反応物についても同様に NMR 分析したところ、表 1 と同様の
- 5 化学シフト値が得られ、その強度が炭素数に応じて異なっていた。

重量平均分子量は 2, 750 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

尚、参考として、オクタデカンの特性も合わせて示す。

実施例 2

- 10 ミリスチン酸の代わりにパルミチン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で合成を行ない、デカグリセリン-パルミチン酸 (C 16) 反応物を得た。

重量平均分子量は 2, 899 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 3

- 15 ミリスチン酸の代わりにステアリン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で合成を行ない、デカグリセリン-ステアリン酸 (C 18) 反応物を得た。

重量平均分子量は 3, 151 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

実施例 4

ミリスチン酸の代わりにペヘン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で合成を行ない、デカグリセリンーペヘン酸 (C 2 2) 反応物を得た。

重量平均分子量は 3, 3 9 6 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

5 実施例 5

ミリスチン酸の代わりにラウリン酸を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で合成を行ない、デカグリセリンーラウリン酸 (C 1 2) 反応物を得た。

重量平均分子量は 1, 9 2 7 であった。

各特性を測定した。その結果を表 2 に示す。

表 2

| | 作製した反応物 | R ¹ | Mw | 融点 (°C) | 凝固点 (°C) | ΔT (°C) | 潜熱 (J/g) | 熔融粘度 (mm ² /s) | 5重量%減少 温度 (°C) |
|-------|-----------------------|----------------|-------|------------|-------------|------------|-------------|------------------------------|-------------------|
| 実施例 1 | デカグリセリン- ミリスチン酸反応物 | C13 | 2,750 | 35 | 25 | 10 | 84 | 217.5 (40°C) | 235 |
| | | | | | | | | 38.61 (75°C) | |
| 実施例 2 | デカグリセリン- パルミチン酸反応物 | C15 | 2,899 | 48 | 39 | 9 | 98 | 43.03 (75°C) | 242 |
| 実施例 3 | デカグリセリン- ステアリン酸反応物 | C17 | 3,151 | 58 | 50 | 8 | 108 | 46.07 (75°C) | 243 |
| 実施例 4 | デカグリセリン- ベヘン酸反応物 | C21 | 3,396 | 71 | 63 | 8 | 121 | 54.04 (75°C) | 252 |
| 実施例 5 | デカグリセリン- ラウリン酸反応物 | C11 | 1,927 | 14 | 5 | 9 | 61 | 33.50 (75°C) | 215 |
| 参考 | オクタデカン | — | 254* | 30 | 20 | 10 | 225 | 4.103 (40°C) | 145 |
| | | | | | | | | 3.330 (50°C) | |
| | | | | | | | | 2.160 (75°C) | |

Mw: 重量平均分子量

ΔT: 融点-凝固点

*: 分子量

参考として記載したオクタデカンが低分子量であることから、融解時の粘度が非常に低く、使用に耐えないことが分かる。さらに、オクタデカンは蒸発温度（5重量%減少温度）も非常に低い。

分析例

- 5 実施例1～4で得られた反応物の側鎖の結晶状態を、X線回折装置（ガイガーフレックス、リガク社製）により分析した。側鎖間、側鎖長に相当する規則正しいピークが確認された。

結晶化度は、ピーク分離法により求めた。結果を表3に示す。

10

表 3

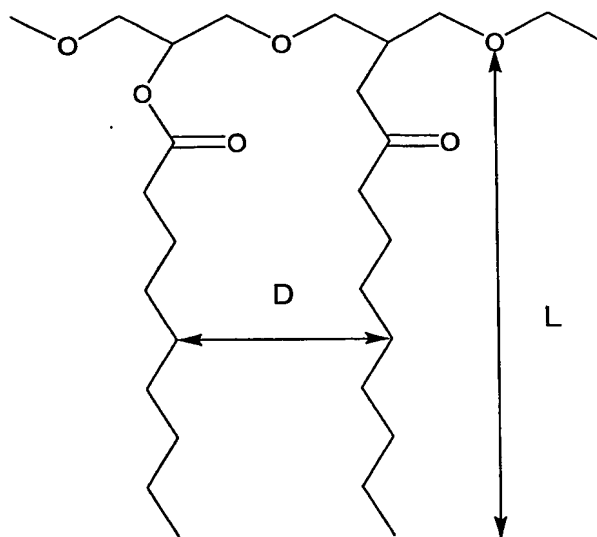
| | 作製した反応物 | R ¹ | Mw | 融点 (℃) | 側鎖間D (Å) | 側鎖長L (Å) | 結晶化度 (%) |
|------|-----------------------|----------------|-------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| 実施例1 | デカグリセリンー ミリスチン酸反応物 | C13 | 2,750 | 35 | 4.2 | 31.5 | 38 |
| 実施例2 | デカグリセリンー パルミチン酸反応物 | C15 | 2,899 | 48 | 4.1 | 33.7 | 52 |
| 実施例3 | デカグリセリンー ステアリン酸反応物 | C17 | 3,151 | 58 | 4.1 | 37.4 | 59 |
| 実施例4 | デカグリセリンー ベヘン酸反応物 | C21 | 3,396 | 71 | 4.1 | 43.7 | 70 |

Mw：重量平均分子量

D：側鎖間距離

L：側鎖長

22



[蓄熱材料からなるシート]

実施例 6～10 (特願 2003-067215 の実施例 31～35)

- 5 実施例 1～5 で製造した蓄熱材料を、離型紙上にコーターで塗布し、80℃で乾燥した後、離型紙を剥がして、厚さ100μmのシートを作製した。
- 得られたシートの融点、潜熱は、表2に示す値と同様であった。

[蓄熱性複合繊維及び蓄熱性布部材]

- 10 実施例 11～15 (特願 2003-102450 の実施例 20～24)

ポリプロピレン (IDEMITSU PP Y-2005GP) に、実施例 1～5 で製造した蓄熱材料を30質量%配合し、加熱溶融状態で二軸押し出し機 (池貝鐵工製PCM-30) を用いて230℃で混練し、蓄熱性組成物を製造した。

- この蓄熱性組成物及びナイロン6を紡糸原料とし、エクストルーダー型複合紡糸機を用いて複合紡糸した。この複合紡糸は、蓄熱性組成物を芯部、ナイロン6が鞘部となるよう別々に溶融し、芯鞘型紡糸用口金から複合繊維として紡糸し、延伸ローラで熱セットした後巻き上げ40デニール、12フィラメントの延伸糸 (蓄熱性複合繊維) を得た。
- 15

- この蓄熱性複合繊維をウレタン繊維の周りに巻き、シングルカバードヤーン型の加工糸とし、丸編み機でニット (蓄熱性布部材) を作成した。
- 20

比較例 1（特願 2 0 0 3 - 1 0 2 4 5 0 の比較例 1）

実施例 1 1 において芯材として使用した蓄熱性組成物の代わりに、ポリプロピレンを使用した以外は、実施例 1 1 と同様にして、3 8 デニール、1 2 フィラメントの延伸糸（蓄熱性複合繊維）を製造し、同様にニット（蓄熱性布部材）を作成した。

比較例 2（特願 2 0 0 3 - 1 0 2 4 5 0 の比較例 2）

実施例 1 1 において芯材として使用した蓄熱材料の代わりに、鞘部と同じナイロン 6 を使用した以外は、実施例 1 1 と同様にして、7 0 デニール、2 4 フィラメントの延伸糸（蓄熱性複合繊維）を製造し、同様にニット（蓄熱性布部材）を作成した。

上記実施例及び比較例で得られた布部材を 1 0 c m 角の大きさに切断し、熱電対型温度計の周りにそれぞれ巻きつけ実験装置とした。

この実験装置で、2 0 ℃の雰囲気下に熱電対型温度計が 2 0 ℃になるまで放置し、その後 5 0 ℃の雰囲気下に移動し、熱電対型温度計が 4 0 ℃になるまでの時間を測定して布部材の温度調節機能を評価した。結果を表 4 に示す。

表 4

| | 到達時間（分） |
|---------|---------|
| 実施例 1 1 | 2 3 |
| 実施例 1 2 | 1 3 |
| 実施例 1 3 | 1 2 |
| 実施例 1 4 | 1 1 |
| 実施例 1 5 | 1 2 |
| 比較例 1 | 7 |
| 比較例 2 | 6 |

〔成形品〕

20 実施例 1 6（特願 2 0 0 2 - 3 2 9 3 9 4 の実施例 5）

ポリプロピレン樹脂（IDEMITSU PP J 4 6 6 H（商品名）、出光石

油化学（株）製、融点158℃、PP）70重量部に、実施例1で得たデカグリセリンーミリスチン酸反応物30重量部をドライブレンドした後、35mmφ押出機（池貝鐵工製）で200℃で混練し、蓄熱性PP組成物を得た。

- この蓄熱性PP組成物を45g採取し、1mm厚の20cm角型枠を使用し、
- 5 200℃予熱10分、脱気後、16MPaGで2分圧力をかけ、その後、室温の冷却プレス機で10MPaの圧力下で冷却し、蓄熱性PP組成物の圧縮成形品を得た。尚、この際通常使用されるPETフィルムを離型に、また、型枠上下に1mmAl板を使用した。

この成形品中の蓄熱材料の含有量は30wt%で、潜熱は20J/gであった。

10

産業上の利用可能性

本発明によれば、製造加工が容易で優れた蓄熱性を有する、蓄熱材料、蓄熱性組成物、及びそれらを用いたフィルム又はシート、積層体、成形品、蓄熱性複合繊維、蓄熱性布部材を提供することができる。

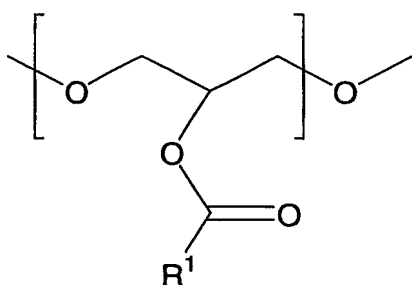
15

請 求 の 範 囲

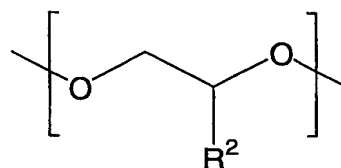
1. ポリエーテルである主鎖と、互いに結晶化し得る側鎖とを有するユニットを、主構成成分とするポリマー又はオリゴマーである蓄熱材料。

5

2. 前記ユニットが、式(1)又は式(2)で示される請求の範囲第1項に記載の蓄熱材料。



(1)



(2)

(式中、 R^1 は、炭素数11以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類
10 であり、 R^2 は、炭素数14以上の炭化水素基から選択される少なくとも一種類
である。)

3. R^1 又は R^2 が、直鎖アルキル基である請求の範囲第2項に記載の蓄熱材料。

15 4. 融点が $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ で、潜熱が 30 J/g 以上である請求の範囲第1
項に記載の蓄熱材料。

5. 融点と凝固点の差が 15°C 以内である請求の範囲第1項に記載の蓄熱材料。

20 6. TG-DTA測定装置で測定した空気中での5重量%減少温度が 200°C
以上である請求の範囲第1項に記載の蓄熱材料。

7. 前記ポリマー又はオリゴマーの重量平均分子量 M_w が、 $1,000 \sim 2,0$

00, 000である請求の範囲第1項に記載の蓄熱材料。

8. 請求の範囲第1項に記載の蓄熱材料を合成樹脂に配合してなる蓄熱性組成物。

- 5 9. 前記合成樹脂が、少なくともポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレンービニルアルコール共重合樹脂、熱可塑性エラストマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリビニルアルコール共重合体及びABS樹脂から選択される少なくとも1つからなる請求の範囲第8項に記載の蓄熱性組成物。
- 10

10. 請求の範囲第1項に記載の蓄熱材料、又は請求の範囲第8項に記載の蓄熱性組成物からなるフィルム又はシート。

- 15 11. 請求の範囲第10項に記載のフィルム又はシートを、一層として含む積層体。

12. 請求の範囲第1項に記載の蓄熱材料、又は請求の範囲第8項に記載の蓄熱性組成物が芯部であり、合成樹脂が鞘部である芯鞘構造を有する蓄熱性複合繊維。

20

13. 前記合成樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール共重合体及びポリプロピレン樹脂から選択される少なくとも1つである請求の範囲第12項に記載の蓄熱性複合繊維。
- 25

14. 請求の範囲第12項に記載の蓄熱性複合繊維を含む蓄熱性布部材。

15. 請求の範囲第1項に記載の蓄熱材料、又は請求の範囲第8項に記載の蓄熱性組成物からなる成形品。
- 30

- 1 6. 前記成形品が省エネルギー部材又は過熱・過冷防止部材である請求の範囲第 1 5 項に記載の成形品。
- 5 1 7. 前記成形品が、建築材料、家庭用品、自動車部品、家電 O A 部品、熱交換器部品、熱交換媒体又は伝熱機器体である請求の範囲第 1 5 項に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09K5/00, C08G65/332, B32B27/00, D01F8/04, C08L101/00,
F28F21/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K5/00, C08G65/332, B32B27/00, D01F8/04, C08L101/00,
F28F21/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 8-165417 A (The Nisshin Oil Mills, Ltd.), 25 June, 1996 (25.06.96), Claims 1 to 8; Par. No. [0001] (Family: none) | 1-17 |
| Y | EP 412021 A1 (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES Co., Ltd.), 06 February, 1991 (06.02.91), Claim 1; page 4, lines 14 to 40; page 8, lines 15 to 33; page 9, lines 7 to 12; examples 7, 11, 18, 24, 36 & JP 3-66788 A Claims 1 to 2; page 3, upper right column, line 4 to lower left column, line 1, lower right column, line 19 to page 4, upper left column, line 16; example 3 | 1-17 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
08 August, 2003 (08.08.03)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08265

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 5-256549 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 05 October, 1993 (05.10.93), Claims 1 to 2 (Family: none) | 16-17 |
| A | EP 758641 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 19 February, 1997 (19.02.97), Claim 1 & JP 8-109153 A Claim 1 | 1-17 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09K5/00, C08G65/332, B32B27/00, D01F8/04,
C08L101/00, F28F21/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09K5/00, C08G65/332, B32B27/00, D01F8/04,
C08L101/00, F28F21/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP 8-165417 A(日清製油株式会社)1996.06.25 請求項1-8, 【0001】 (ファミリーなし) | 1-17 |
| Y | EP 412021 A1(MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES Co., Ltd.)1991.02.06 Claim1, Page4, line14-40, Page8, line15-33, Page9, line7-12, Example7, 11, 18, 24, 36 &JP 3-66788 A, 請求項1-2, 第3頁右上欄第4行目-左下欄第1行目, 第3 頁右下欄第19行目-第4頁左上欄第16行目, 実施例3 | 1-17 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.08.03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 英一



4V

2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 5-256549 A(三菱電線工業株式会社)1993. 10. 05 請求項1-2 (ファミリーなし) | 16-17 |
| A | EP 758641 A1(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)1997. 02. 19 Claim1 &JP 8-109153 A, 請求項1 | 1-17 |